



TITLE:

# Advanced Luminescent Materials Based on Conjugated Carboranes( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Kenta, Nishino

---

CITATION:

Kenta, Nishino. Advanced Luminescent Materials Based on Conjugated Carboranes. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20400>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	西野 健太
論文題目	Advanced Luminescent Materials Based on Conjugated Carboranes （カルボラン共役系を基盤とした先端発光材料）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、新たな機能性材料として、種々のカルボランと共役系を組み合わせた分子について、合成・構造および機能性の評価に関する結果をまとめたものである。本論文は3部構成9章からなっている。カルボランはホウ素と炭素で構成されており、原子数や構造によってさまざまな構造的・電子的特徴を有する。本博士学位論文ではこのような特徴的な分子構造・電子状態を有するカルボラン誘導体を基盤とした、これまでにない機能性材料の創出を行っている。</p> <p>第1部は第1章から第3章で構成されており、球状構造を有するオルトカルボランと共役系を組み合わせた分子回転子の機能についての研究がまとめられている。</p> <p>第1部第1章では、共役系としてピレンを導入した化合物の合成を行い、その特性を明らかにした。光学特性の結果、得られた化合物はねじれ型分子内電荷移動（TICT）に由来する2色発光性を示すことが明らかとなった。また、密度汎関数法による分子軌道計算から、それぞれの発光が局所励起と分子内電荷移動に由来することが明らかとなった。さらに、球状構造を有するカルボランが固体状態においても回転することで、極めて珍しい固体状態におけるTICT特性の発現が達成された。</p> <p>第1部第2章では、第1章の結果を受けてエチニル基をスペーサーとして導入した化合物を合成し、その特性を明らかにした。エチニル基により分子内の立体障害が解消され、さらに、カルボランを共役系から引き離すことで効果的なエキシマー発光を示すことが明らかになった。</p> <p>第1部第3章では、トリフェニルアミンを基盤とし、立体障害基の位置が異なる化合物群を合成し、その特性を明らかにした。立体障害基を適切な位置に導入することにより、固体高効率発光、固体サーモクロミック発光、固体2色発光をそれぞれ作り分けることができることが明らかとなった。この結果は様々な固体発光性分子の設計指針となることが期待される。</p> <p>第2部は第4章から第7章で構成されており、オルトカルボランやニドカルボランを基盤とし、構造を固定化した分子の機能についての研究がまとめられている。</p> <p>第2部第4章では、ベンゾジチオフェンとフェニルカルボランを組み合わせた分子を合成し、その特性を明らかにしている。立体障害基の導入によりシス体およびトランス体の作り分けを達成し、特にトランス体では発光部位が保護されることで、非晶</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西野 健太
<p>質状態でも高い発光効率を維持していることが明らかとなった。また、シス体ではメカノクロミズム、トランス体ではベイポクロミズム、とそれぞれ異なる刺激応答性が発現することを見出した。</p> <p>第2部第5章では、7, 8-ジカルバーニド-ウンデカボレートアニオンを基盤とする共役系を構築し、その特性を明らかにしている。光学測定ならびに密度汎関数法による分子軌道計算の結果、立体構造を規制することによってHOMO-LUMO間の遷移が大きく制限されることが明らかとなった。また、置換基の導入によるカラーチューニングを達成した。</p> <p>第2部第6章では、ベンゾチオフェン2量体を基盤とする剛直な骨格の合成に成功し、その特性を明らかにしている。単結晶X線構造解析の結果から、得られた分子は非常に高い平面性を持った共役系であることが分かり、<math>\pi</math>電子が効果的に非局在化していることが光学測定の結果から明らかになった。</p> <p>第2部第7章では、第6章の異性体およびその2ホウ素脱離体の合成を行い、その特性を明らかにしている。単結晶X線構造解析の結果、2ホウ素脱離体は5, 6-ジカルバーニド-デカボラン構造を有していることが明らかとなった。光学測定の結果、2ホウ素脱離体は溶液中および固体状態において高い発光効率を示すことが世界で初めて明らかとなった。また、集合状態が変化することによるメカノクロミズムの発現が達成された。</p> <p>第3部は第8章から第9章で構成されており、オルトカルボラン誘導体の応用に関する研究がまとめられている。</p> <p>第3部第8章では、第2章で合成された分子の特異な凝集挙動について検討がなされている。光学測定の結果、時間経過によって発光特性が大きく変化することが明らかとなり、これらが凝集体形成に由来することがNMR測定から評価された。また、溶媒中の水分量を発光の経時変化から評価できることが明らかとなった。</p> <p>第3部第9章では、第4章で得られた分子ならびにその類縁体が大きな中心共役のゆがみを有することに着目し、その歪みに由来する特性に関して検討がなされている。結晶の加熱条件下における発光特性測定の結果、これらの分子は温度の上昇に伴う発光波長の長波長シフトが観測され、サーモクロミズムを示すことが明らかとなった。</p> <p>以上、本研究ではカルボランを基盤とする共役系材料として、分子回転子や剛直な骨格を有する化合物を合成し、これらが刺激応答性や高効率発光といった様々な機能性材料となることを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、特異的な分子構造・電子状態を示すオルト-カルボランを基盤とした新たな電子・光機能性材料の創成を目標に研究した結果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 第1章から3章にまとめられているカルボラン共役系回転子の研究では、カルボランの電子的異方性に由来するねじれ型分子内電荷移動が発現することを見出した。さらにカルボランの特異な球状構造を活用することで、固体状態におけるTICTに由来するサーモクロミズムが実現した。また、カルボラン部位の回転を制御することにも成功し、高い発光量子収率を示す分子の合成を達成した。
2. 第4章にまとめられているトランス型ベンゾジチオフェン誘導体では、中心共役ユニットをフェニルカルボランで覆うことで、アモルファス状態における高い発光効率の維持を達成した。さらに、溶媒蒸気によってその発光色が変化するベリロクロミズムの発現を見出した。また、シス型にすることで結晶構造が変化し、メカノクロミズムが発現することを見出した。
3. 第5章にまとめられているニドカルボラニルトランス誘導体では、ニドカルボランがオルトカルボランと異なり明確なドナー性ユニットとして働くことを見出し、また、構造の固定化によって光学特性の制御を達成した。
4. 第6章から7章にまとめられているベンゾチオフェン縮環型カルボランでは、オルトカルボランによる共役系の剛直化を達成した。さらに、初めて5,6-ジカルバーニドデカボランを基盤とする発光性分子の合成に成功した。
5. 第8章にまとめられているカルボラニルエチニルピレンの凝集挙動は、今までにないタイムスケールでの挙動であり、幅広い範囲の水分量を検知できることが見出された。
6. 第9章にまとめられている高温サーモクロミズム分子群は、分子のゆがみに着目した新しいメカニズムに起因する発光性材料であることが見出され、新規応答性材料の設計指針となることが期待できる。

本博士学位論文は様々な「カルボラン」の分子構造に焦点をあて、構造有機化学的観点から機能性材料を創出することを目的として検討を行っている。カルボランを基盤とした全く新しいタイプの刺激応答性発光性分子が創出され、構造有機化学の分野に新たな指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 平成29年 3月 23日以降